

## Кристаллизация полимера из расплавленного состояния и из его растворов в условиях наложенного механического поля

### Polymer crystallization from melt and solutions under superimposed shear field

Шамбилова Г.К.

*Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова (e-mail: shambilova\_gulba@mail.ru)*

Концентрацияланған ерітіндіден алынған полидодеканамидтің кристалданған индукциялық периодына ығысу жылдамдығының әсері зерттелген. Сонда ығысу деформациясының кристалдану жылдамдығына едәуір әсері бар екені көрсетілген және ығысу деформациясының төменгі жылдамдықтар аймағында кристалдану ұлғая түседі, ал жоғарғы аймақтарда индукциялық кезең қалыптасады.

The influence of shear rate on the induction period of crystallization of poly(dodecanamide) from its melt and concentrated solutions have been studied. It was proven that shearing strongly influences the kinetics of crystallization. Meanwhile, there are two domains of shear rate. At low shear rates, shearing promotes the process of crystallization, while crystallization slows down at very high shear rates. These results have been explained basing on the conception of the influence of shear stresses on the intensity of nucleation and a possibility of the destroying primary nuclei under the action of high stresses.

#### Введение

Кристаллизация полимеров является одной из актуальных проблем не только в физике полимеров, но и применительно к анализу технологических процессов переработки полимеров, поскольку структурообразование на стадии кристаллизации предопределяет основные физико-механические свойства готовых изделий. Всесторонний анализ многочисленных исследований в области кристаллизации полимеров был дан Манделькерном, который рассматривал как равновесные процессы, так и кинетику кристаллизации полимеров в работе [1]. Однако эта работа, как и многие более поздние публикации, относилась к кристаллизующимся полимерам, находящимся в статическом состоянии.

Между тем многочисленные исследования показали, что кинетика кристаллизации, а возможно, и равновесная температура фазового перехода зависят от условий деформирования материала. Это очень необычное явление. Поскольку трудно себе представить, чтобы температура плавления, например, воды, зависела от того, с какой скоростью она течет. Для полимеров же имеются серьезные физические основания полагать, что как растяжение, так и сдвиговое течение в сильной степени влияют на кинетику кристаллизации [2]. Действительно, в большом числе работ (см. обзоры ранних исследований [3–5], а также последующие оригинальные публикации [6–11]) было убедительно продемонстрировано, что деформирование в сильной степени влияет на скорость кристаллизации: с увеличением скорости деформации увеличивается скорость кристаллизации. Как полагают [12], причина этого состоит в ускорении образования зародышей кристаллизации, поэтому можно ожидать, что с возрастанием скорости деформирования должен сокращаться индукционный период  $t^*$  процесса в целом. Действительно, в обзоре [4] приводились примеры того, что увеличение скорости сдвига приводит к сокращению индукционного периода кристаллизации полиамида-6 как из расплава, так и из его растворов. Однако там же отмечалось, что в действительности картина влияния деформирования на фазовые переходы богаче, поскольку при очень высоких скоростях сдвига кристаллизация резко замедляется. Это был единичный пример, и общность наблюдавшейся картины оставалась под вопросом.

Цель настоящей работы — исследование зависимости индукционного периода как меры скорости кристаллизации от температуры и концентрации полимера в растворе. Нами проводились опыты на полидодеканамиде (ПДА) — полимере, ранее никогда не исследовавшемся с этих позиций.

#### Экспериментальная часть

В качестве объекта для исследования был взят ПДА — продукт анионной полимеризации додеканлактама ( $C_{12}$ ). Молекулярная масса полимера, определенная стандартным вискозиметрическим методом, составляла 42 кДж.

Исследования кинетики кристаллизации проводили оптическим методом. За начало кристаллизации (завершение индукционного периода) принимали точку помутнения. Опыт состоял в следующем: исследуемый образец помещали в рабочую ячейку ротационного вискозиметра типа конус-плоскость с прозрачным измерительным узлом. Через стенку измерительной камеры пропускали луч света от Ne-Ag лазера, который воспринимался приемником света. Рабочую ячейку термостатировали с точностью не ниже 0,2 °С. Это важный элемент работы, поскольку кинетика кристаллизации очень чувствительна к изменению температуры. Далее в образце создавали сдвиговые деформации с различными скоростями, приводя во вращение конус. Определение реологических параметров производили обычными методами [13]. Выбор в качестве измерительной ячейки системы конус-плоскость определялся тем, что в этом случае в образце создаются однородные напряжения и скорости сдвига.

Основным результатом измерений была зависимость времени до начала помутнения, т.е. индукционного периода  $t^*$ , от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

#### Результаты измерений и их обсуждение

В сущности, в работе были получены две серии экспериментальных данных — зависимости индукционного периода  $t^*$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для расплавов ПДА при различных температурах и аналогичные зависимости для растворов ПДА для различных концентраций при одной температуре.

Типичные результаты измерений зависимостей  $t^*(\dot{\gamma})$  представлены на рисунке 1.

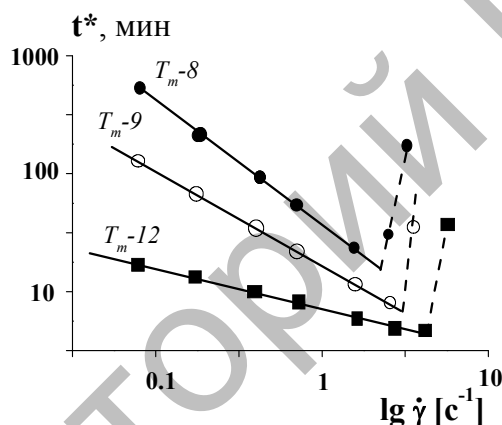


Рис. 1. Зависимости индукционного периода при кристаллизации ПДА от скорости сдвига при различных температурах

Кинетика кристаллизации здесь рассматривается по отношению к равновесной температуре плавления-кристаллизации ПДА, так что сопоставляются данные, относящиеся к сравнительно небольшой степени переохлаждения по отношению к равновесной температуре перехода  $T_m$ .

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Во-первых, как и в ранних исследованиях влияния деформирования на кинетику кристаллизации другого полимера — полиамида-6 [14, 15], на графике  $t^*(\dot{\gamma})$  при различных температурах наблюдаются два участка. При сравнительно низких скоростях деформации имеет место ускорение кристаллизации, объясняемое тем, что деформирование приводит к ускоренному образованию зародышей кристаллизации. Этот случай отвечает многим описанным в литературе наблюдениям и подтверждает представления работы [12] о том, что деформирование промотирует зародышеобразование. Более необычное поведение наблюдается при высоких скоростях деформации, при которых скорость кристаллизации резко замедляется. Видимо, как в случае, описанном в работах [14, 15], высокие напряжения приводят к разрушению первичных зародышей кристаллизации и тем самым удлиняют индукционный период. На рисунке 1 эта область показана пунктиром, так как процесс кристаллизации здесь становится неустойчивым.

Далее, в отличие от кристаллизации полиамида-6, в рассматриваемом случае кристаллизация происходит существенно медленнее, а именно: индукционный период для кристаллизации ПДА примерно на порядок больше, чем в случае кристаллизации полиамида-6. До некоторой степени это обусловлено выбором температур, при которых происходило исследование. Но, вообще говоря, этого

следует ожидать и из общих соображений, поскольку ПДА по своей структуре ближе к полиэтилену, который кристаллизуется медленнее, чем сравнительно низкомолекулярные полиамиды.

Для исследования кристаллизации была выбрана сравнительно небольшая степень переохлаждения с тем, чтобы замедлить этот процесс и сделать его более удобным для наблюдения. Однако снижение температуры, т.е. увеличение степени переохлаждения по сравнению с равновесной температурой перехода  $T_m$ , приводит к ускорению процесса — уменьшению индукционного периода. Характерно также, что с понижением температуры влияние скорости деформирования становится менее выраженным. Это объясняется более эффективным образованием зародышей кристаллизации по мере понижения температуры, и здесь деформирование начинает играть второстепенную роль. Эти результаты хорошо вписываются в общую логику зависимости скорости кристаллизации от степени переохлаждения кристаллизующихся материалов.

Что касается кристаллизации ПДА из раствора, то соответствующие экспериментальные данные представлены на рисунке 2.

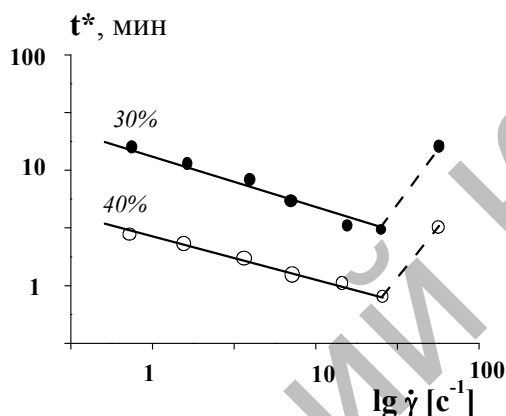


Рис. 2. Зависимости индукционного периода при кристаллизации ПДА из растворов от скорости сдвига при различной концентрации полимера в растворе

Как видно, в этом случае наблюдается качественно такая же картина зависимости индукционного периода от скорости сдвига, хотя количественные показатели процесса существенно иные. Действительно, во-первых, в этом случае для обнаружения влияния деформирования на величину индукционного периода требуются существенно более высокие скорости сдвига, т.е. эффективная область скоростей деформирования сдвинута не менее чем на десятичный порядок. Во-вторых, кристаллизация из раствора происходит быстрее, чем из расплава, что может объясняться более высокой подвижностью макромолекул в растворе по сравнению с расплавом. И, наконец, в-третьих, хотя качественная картина явления для расплава и растворов одна и та же, эффективность воздействия сдвига в растворе существенно ниже, чем в расплаве, т.е. наблюдаемые зависимости  $t^*(\dot{\gamma})$  существенно более пологие. Это опять-таки связано с большей подвижностью макромолекул в растворе, так что влияние сдвига на зародышеобразование оказывается не столь значительным.

Что же касается роли концентрации раствора, то индукционный период в 40 %-ном растворе оказался существенно меньшим по сравнению с 30 %-ным раствором при одинаковых скоростях деформирования. Можно полагать, что этот эффект обусловлен тем, что для создания одних и тех же скоростей сдвига напряжения в более вязком 40 %-ном растворе сдвиг выше, чем в менее вязком 30 %-ном. Видимо, определяющим фактором в рассматриваемом явлении служат не скорости, а напряжения сдвига: чем выше напряжения, тем эффективнее процесс зародышеобразования. Именно это наблюдается при сравнительном исследовании кинетики кристаллизации двух сопоставляемых растворов.

#### Выводы

Исследование влияния деформирования на скорость кристаллизации полидодеканамида из расплава и из концентрированных растворов показало, что в области сравнительно низких скоростей сдвига деформирование ускоряет процесс кристаллизации, тогда как в области высоких скоростей сдвига наблюдается резкое увеличение индукционного периода. Наблюдаемые эффекты объяснены с

позиций влияния деформирования на процесс зародышеобразования, который промотируется сдвигом при низких скоростях. Но в области высоких скоростей сдвига действующие значительные напряжения разрушают первичные зародыши и тем самым замедляют кристаллизацию. С удалением температуры от равновесной температуры перехода индукционный период сокращается и становится менее чувствительным к влиянию скорости сдвига. Индукционный период кристаллизации из растворов менее чувствителен к деформированию, чем при кристаллизации полимера из расплава.

## References

1. *Mandelkern L.* Crystallization of polymers. — M.; L.: Chemistry, 1966.
2. *El'yashevich G.K., Kulichikhin V.G., Kulichikhin S.G. et al.* Orientation effects in solution and polymer melts / Ed. by A.Ya.Malkin and S.Ya.Frenkel. — M.: Chemistry, 1980. — 280 p.
3. *Larson L.G.* Flow-induced mixing, demixing and phase transitions in polymeric fluids // *Rheol. Acta.* — 1992. — Vol. 31. — № 6. — P. 497–520.
4. *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.* Phase transitions in polymer's systems, which induced by the action of mechanical fields // *Vysokomol. soed.* — 1996. — V. 38B. — № 2. — P. 362–374.
5. *Vshivkov S.A., Kulichikhin S.G., Rusinova E.V.* Phase transitions in solutions of polymers, induced by mechanical fields // *Uspechi chimii.* — 1998. — Vol. 67. — № 3. — P. 261–273.
6. *Acierno S., Palomba B., Winter H.H., Grizzuti N.* Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly(1-butene) // *Rheol. Acta.* — 2003. — Vol. 42. — № 3. — P. 242–250.
7. *Devaux N., Monasse B., Haudin J.-M., Moldenaers P., Vermant J.* Rheo-optical study of the early stages of flow enhanced crystallization in isotactic polypropylene // *Rheol. Acta.* — 2004. — Vol. 43. — № 3. — P. 210–222.
8. *Hadinata Ch., Fabriel C., Ruellmann M., Kao N., Laun H.M.* Shear-induced crystallization PB-1 up to processing-relevant shear rates // *Rheol. Acta.* — 2006. — Vol. 45. — № 6. — P. 539–546.
9. *Hadinata Ch., Boos D., Gabriel C., Wassner E., Rüllmann, Kao N., Laun M.* Elongation-induced crystallization of a high molecular weight isotactic polybutene-1 melt compared to shear-induced crystallization // *J. Rheol.* — 2007. — Vol. 51. — № 2. — P. 195–215.
10. *Acierno S., Coppola S., Grizzuti N.* Effects of molecular weight distribution on the flow-enhanced crystallization of poly(1-butene) // *J. Rheol.* — 2008. — Vol. 52. — № 2. — P. 551–566.
11. *Hassel D., Mackley M.* Localised flow-induced crystallization of a polyethylene melt // *Rheol. Acta.* — 2008. — Vol. 47. — № 4. — P. 435–446.
12. *Janeschitz-Kriegl H., Ratajski E., Stadbauer M.* Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation // *Rheol. Acta.* — 2003. — Vol. 42. — № 4. — P. 355–364.
13. *Malkin A.Ya., Chalykh A.E.* Diffusion and viscosity in polymers. Methods of measurements. — M.: Chemistry, 1979.
14. *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Chalykh A.E.* The effect of deformations on the phase separation in the polycaprolactam solutions // *Polymer.* — 1981. — Vol. 22. — № 10. — P. 1373–1376.
15. *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.* Influence of deformation on the crystallization of polymers from solutions and melts // *Kolloid. Zh.* — 1979. — Vol. 41. — № 1. — P. 141–145.